Ueber Darstellungen

von

Diphenylmethanderivaten

durch

Condensation mit Formaldehyd und die Constitution der Pyronine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Arnold Strehle.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Von den mannigfachen charakteristischen Eigenschaften, die die Gruppe der Aldehyde darbieten, ist es vor allem ihre Fähigkeit der Condensation, die besondere Wichtigkeit erlangt hat.

Unter ihnen ist wieder der einfachste Vertreter, der Formaldehyd, durch interessante Reaktionen ausgezeichnet. Von seinen wichtigsten Darstellungsmethoden der von Buttlerow,[1]) Heintz[2]) und derjenigen von Hofmann[3]) ist es besonders die letztere, die zu seiner Gewinnung benutzt wird.

Nach dieser Methode lässt man einen Luftstrom sich beim Passiren durch erwärmten Methylalkohol mit letzterem sättigen und ihn dann durch ein mit Platindraht gefülltes Platinrohr streichen, worauf die unter Erglühen des Platins entstandenen Oxydationsproducte sich im Kühler und in der Vorlage condensiren. Besondere Bedeutung aber hat der Formaldehyd als Condensationsmittel zu Synthesen erlangt, seitdem seine Darstellung wesentlich verbessert worden, und sogar die Herstellung im Grossen gelungen ist.

Der Erste, der ihn zu Condensationszwecken in Form von essigsaurem Methylen und Methylal mit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 111, 242; 115, 326.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 138, 40.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. I, 652 II, 156.

Kohlenwasserstoffen und Phenolen anwandte, war v. Baeyer.[1]) Er machte bei seinem Studium über die Phenolfarbstoffe die Beobachtung, dass sich Aldehyde ebenso wie Phtalsäure mit Pyrogallussäure zu Condensationsproducten verbinden. Weitere Versuche mit Benzol, Phenol und Resorcin bei Gegenwart von conc. Mineralsäuren berechtigten zu dem Schlusse, dass alle Phenole mit Aldehyden reagiren. Die Beobachtungen Baeyer's veranlassten Kleeberg[2]) die Einwirkung von Formaldehydlösung auf Phenol, Resorcin und Pyrogallol bei Gegenwart von conc. Salzsäure zu untersuchen. Er erhielt ein in Alkali und allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Product, dessen Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte. Zu einem befriedigendern Resultate gelangte Caro,[3]) der zu seinen Condensationen anstatt conc. Salzsäure verdünnte Salzsäure benutzte. Bei seinen Untersuchungen über das Verhalten von Resorcin und Pyrogallol gegen Formaldehyd erhielt er gut charakterisirte, krystallinische Verbindungen, deren Bildung nach folgender Gleichung verläuft:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + CH_2O = CH_2\begin{matrix}C_6H_3(OH)_2\\C_6H_3(OH)_2\end{matrix} + H_2O.$$

Wie Phenole, so bilden auch Naphtole mit Formaldehyd gut charakterisirte Condensationsproducte. Mit diesen Vorgängen beschäftigen sich Hosaeus[4]) der aus β-Naphtol und Formaldehyd Methylendi-β-naphtol erhielt, und ausser ihm Abel[5]) und Wolff[6]), welche nach einem etwas abweichenden

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 5, 1094; 6, 220.
[2]) Ann. Chem. 263, 283.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 25, 947.
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. 25, 3213.
[5]) Ber. d. D. chem. Ges. 25, 3477.
[6]) Ber. d. D. chem. Ges. 26, 83.

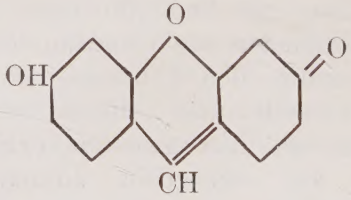
Verfahren zu derselben Verbindung gelangten. In allen diesen Reaktionen tritt ein Molecül Aldehyd mit zwei Molecülen der zu addirenden Gruppe unter Abspaltung von Wasser zusammen. Hiervon abweichend wollten Michael[1]) und Trzcinsky[2]) durch Condensation mit Benzaldehyd Verbindungen erhalten haben, deren Bildung nicht dem bis dahin beobachteten Condensationsvorgange entsprach, indem nicht zwei Molecüle des Phenols mit einem Molecül des Aldehyds, sondern die gleiche Anzahl beider zusammentreten sollten. Aus diesen Versuchen hätte demnach geschlossen werden müssen, dass ausser den von Baeyer und seinen Nachfolgern beobachteten Condensationsprodukten noch andere entstehen könnten. Diese Abweichungen veranlassten Claisen[3]) sich mit den Untersuchungen Trzcinsky's zu beschäftigen, und er wies nach, dass auch hier nur ein Molecül Aldehyd an der Reaktion teilnimmt, und der Condensationsvorgang auf andere Weise erfolgt, als wie Trzcinsky ihn angegeben.

Wie Resorcin und Pyrogallol so sind auch andere in-m-Stellung substituirte Phenole besonders befähigt Condensationsprodukte zu bilden; so werden in neuerer Zeit Farbstoffe unter den Namen „Rhodamine“[4]) in den Handel gebracht, die durch Einwirkung von m-Amidophenolen und dessen Substitutionsproducten auf Phtalsäureanhydrid entstehen und analog den Fluoresceinen zusammengesetzt sind, sich aber durch ihr intensives Färbevermögen und ihre grössere Licht- und Luftbeständigkeit vor denselben auszeichnen. Wie Phtalsäureanhydrid, so wirkt auch Formaldehyd

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 19, 1388.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 2838.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. Ann. Chem. 237, 265.
[4]) Bad. Anilin und Sodaf. D. R.-P. 44002.

auf substituirte m-Amidophenole bei Gegenwart von Mineralsäuren unter Bildung von Diphenylmethanderivaten. Es entsteht hierbei zunächst unter Abspaltung von Wasser ein Zwischenprodukt, die Lenkoverbindung, die dann durch Oxydation in den Farbstoff, „das Pyronin“ [1]), übergeht. Ferner sind auch aus den Diaminen der m-Reihe durch Condensation mit Formaldehyd Diphenylmethanderivate dargestellt worden, die durch Einwirkung von Salzsäure und nachfolgende Oxydation in Farbstoffe, die Acridinfarbstoffe [2]), übergehen. In ähnlicher Weise habe ich aus m-Nitrodimethylanilin und Formaldehyd ein Diphenylmethanderivat erhalten.

Da aus den m-Diaminen bezw. m-Amidophenolen und Formaldehyd Farbstoffe entstehen, so lag es nahe zu untersuchen, ob nicht auch der einfachste Vertreter der Dioxybenzole, das Resorcin, mit Formaldehyd ein Condensationsprodukt bildet, das durch Abspaltung von Wasser und weitere Oxydation in einen Farbstoff übergeht. Zu diesem Zweck wurde das Methylendiresorcin mit conc. Salzsäure behandelt und lieferte hierbei einen Körper von ausgeprägtem Farbstoffcharakter, dem, wie die weitere Untersuchung ergeben, folgende Constitution zuerteilt werden muss:

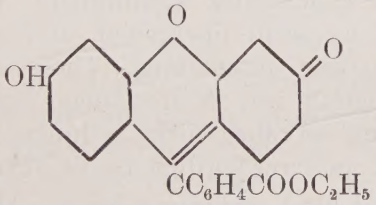


Die betreffenden Versuche waren bereits seit längerer Zeit abgeschlossen, als ich in dem, im

[1]) Leonhardt & Comp. D. R.-P. 5521.
[2]) Leonhardt & Comp. D. R.-P. 52324.

Juli erschienenen Jahresbericht der Chemie von Rich. Meyer eine kurze Notiz fand, nach welcher Möhlau[1]) durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Methylendiresorcin einen Körper erhalten hat, der mit dem von mir erhaltenen identisch zu sein scheint. Eine Veröffentlichung seinerseits scheint nicht stattgefunden zu haben. Da er ihm den Namen Formofluorescein giebt, so will ich mich auch in meiner Arbeit dieser Bezeichnung bedienen.

Obige Formel des Formofluoresceins ist entsprechend den neuern Anschauungen über die Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe nachgebildet und analog der von Bernthsen aufgestellten Formel des Fluoresceinäthers.[2])

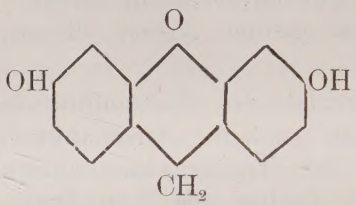


Formofluorescein, das den Fluoresceinen bezw. dessen Aether in seinen Eigenschaften ähnlich ist, unterscheidet sich nur dadurch von dieser Verbindung, dass der Rest des Benzoesäureäthers $C_6H_4COOC_2H_5$ durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist. Es ist demnach als einfachstes Fluorescein zu betrachten. Ein Beweis für die angenommene Constitution des Formofluoresceins ergiebt sich aus der Alkylirung dieser Verbindung. Bei der Aethylirung und Benzylirung wird nämlich nur eine Alkylgruppe aufgenommen, woraus folgt, dass

[1]) R. Meyer's Jahrbuch d. Chemie 1893, III, 456.
[2]) Chem. Ind 1894, 290 Chem. Ztg. 1892, S. 1957.

im Formofluorescein nur eine Hydroxylgruppe enthalten ist.

Der Vorgang würde so zu erklären sein, dass bei der Bildung des Formofluorescein aus dem Methylendiresorcin durch Erhitzen mit Salzsäure zunächst durch Abspaltung von Wasser ein Zwischenproduct von folgender Constitution gebildet wird:



Dieser intermediär entstehende Körper würde dann durch gleichzeitig stattfindende Oxydation in das Formofluorescein übergehen und ist als deren Lenkoverbindung aufzufassen. Diese entsteht auch durch Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub, ihre Isolirung ist aber nicht gelungen, da sie sich an der Luft ausserordentlich rasch oxydirt.

Während die Verbindung bei der Alkylirung nur ein Alkyl aufzunehmen befähigt ist, verhält sie sich bei der Acylirung anders, indem hierbei zwei Säurereste aufgenommen werden.

Doch lässt sich dieses Verhalten nicht als Beweismittel gegen die obige Annahme anführen, da, wie Saramo[1]) gefunden hat, das Chinon bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, obwohl es überhaupt keine Hydroxylgruppen enthält, zwei Acetylgruppen aufzunehmen vermag und in ein Diacetylhydrochinon übergeht, und nach Graebe[2]) beim Erhitzen von Chloranil mit Acetylchlorid

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 12, 680.
[2]) Ann. Chem. 146, 13.

Diacetyl - tetrachlor - Hydrochinon entsteht. Es erscheint daher auch in diesem Falle möglich, dass durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid eine Lösung der chinonartigen Bindung eintritt, und das Formofluorescein hierdurch befähigt wird, einen zweiten Säurerest aufzunehmen, obgleich von vornherein nur der Eintritt eines Säurerestes anzunehmen war. Da die Acetylverbindung im Gegensatz zum Formofluorescein und seinen Alkylderivaten nur schwach gefärbt ist, so scheint der Farbstoffcharakter aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Vorhandensein der chinonartigen Bindung zusammenzuhängen.

Wie ich vorher schon erwähnte, entstehen nicht nur aus Phenolen, sondern auch aus Amidophenolen durch Condensation mit Formaldehyd Diphenylmethanderivate. So gelangt die Firma Leonhardt & Comp.[1]) in Mühlheim durch Einwirkung von Formaldehyd auf substituirte m-Amidophenole bei Gegenwart einer Mineralsäure zu tetraalkylirten Diamidodioxy - diphenylmethanen. Diese Verbindungen werden durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure unter Abspaltung von Wasser in die entsprechenden Diphenylmethanoxyde übergeführt, und diese Oxyde liefern bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, Bichromat, Natriumnitrit Farbstoffe, die mit dem Namen Pyronine[2]) bezeichnet werden.

Nach einer Ansicht von Rich. Meyer[3])

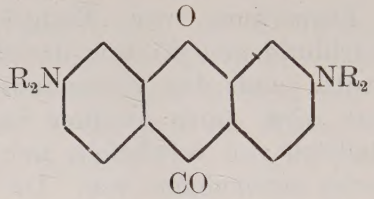
---

[1]) Leonhardt & C. D. R.-P. 5521. Ber. d. D. chem. Ges. 24, 925 c.

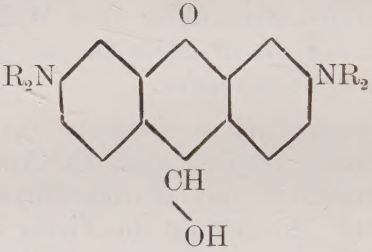
[2]) Leonhardt & C. D. R.-P. 5766. Ber. d. D. chem. Ges. 24, 928 c.

[3]) R. Meyer's Jahrbuch d. Chemie 1891, I, 446.

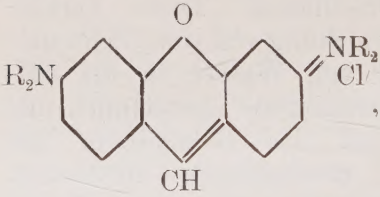
entstehen hierbei wahrscheinlich Xanthonderivate, die folgender Formel entsprechen:



Friedländer nimmt dagegen in den Patentberichten folgende Constitution für die Farbbase an: [1])



Dem Farbstoff selbst würde man dann folgende, den Triphenylmethanfarbstoffen analoge Constitution zu erteilen haben:

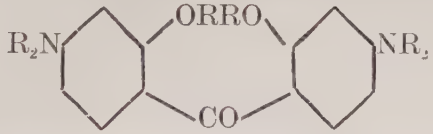


die seiner Bildung nach ebenso wahrscheinlich ist wie erstere.

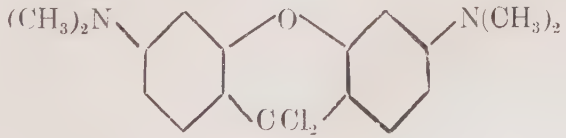
Da Versuche zur Klarlegung der Constitution dieser interessanten Körper noch nicht angestellt waren, versuchte ich die Constitution durch einige charakteristische Reaktionen zu erschliessen. Ich ging hierbei — die Richtigkeit der von Rich. Meyer angenommenen Constitution vorausgesetzt — von dem Gedanken aus, dass, entsprechend dem von Michler [2])

[1]) Fortschritte d. Theerfabrikation II, S. 19.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. C, 1900.

durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin erhaltenen Tetramethyldiamidobenzophenon auch m-Diacetylamidophenoläther mit Phosgen reagiren und in eine Verbindung übergehen würde, die durch folgende Formel wiederzugeben wäre:



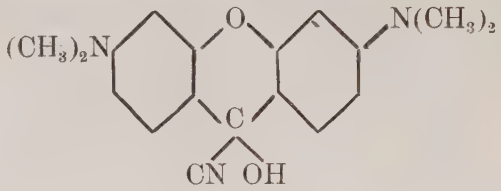
Diese Verbindung sollte beim Erhitzen mit HJ unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser direkt in Pyronin übergehen. Indessen waren alle Versuche, durch Einwirkung von Phosgen zu einer derartigen Verbindung zu gelangen, ohne Erfolg. Ich war daher genötigt, einen andern Weg einzuschlagen, um die Constitution dieser Farbstoffe zu erschliessen. Ich ging diesmal von dem Farbstoff selbst aus. War dieser im Hanthonderivat, so musste das Carbonyl-O-atom bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid durch zwei Chloratome zu ersetzen sein. In der That entstand bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyronin ein Dichlorid, das aus der sauren Lösung mit Alkali abgeschieden wurde und bei der Analyse für die folgende Formel stimmende Zahlen lieferte:



Die Entstehung einer derartigen Verbindung wäre schwer zu erklären, wenn man die von Friedländer angenommene, den Triphenylmethanfarbstoffen analoge, Constitutionsformel bevorzugt.

Noch ein weiterer Grund spricht zu Gunsten der Auffassung der Pyronine als Xanthonderivate. Durch

Einwirkung von Cyankalium auf Pyronin erhält man, allerdings nicht ganz glatt, ein Cyanwasserstoffadditionsproduct. das nur durch die Formel



ausgedrückt werden kann.

Nachdem ich so die wichtigsten und wesentlichsten Punkte vorliegender Arbeit in kurzer Darstellung hervorgehoben habe, lasse ich nunmehr die experimentellen Untersuchungen folgen. Diese habe ich in 3 Gruppen untergeordnet, und zwar habe ich in den ersten beiden Gruppen die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole und Amine, in der letzten die Constitution der Pyronine behandelt. Zur näheren Charakterisirung der Verbindungen habe ich dann noch einige Derivate dargestellt.

Experimenteller Teil.

I. Verbindungen des Formaldehyds mit Phenolen.

Tetraoxydiphenylmethan (Methylendiresorcin).

$$CH_2[C_6H_3(OH)_2].$$

Formaldehyd und mehrwertige Phenole der m-Reihe verbinden sich bei längerem Stehen sehr leicht und zwar in der Weise, dass zwei Molecüle des Phenols mit einem Molecül Aldehyd zu einem Diphenylmethanderivat zusammentreten. So entsteht nach Versuchen von Caro aus Resorcin und Formaldehyd nach folgender Gleichung

$$CH_2O + 2C_6H_4(OH)_2 = CH_2[C_6H_3(OH)_2]_2 + H_2O$$

Tetraoxydiphenylmethan.

Zur Darstellung dieser Verbindung, die als Ausgangsmaterial für nachfolgende Versuche diente, verfuhr ich nach seiner Angabe und fand seine Beobachtungen bestätigt. Es werden 150 g Resorcin mit 50 g einer 40procentigen Formaldehydlösung und 1600 g verdünnte Salzsäure (1 : 5) einige Stunden sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Kondensationsprodukt als weisses Pulver ab, das gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet weisse mikroscopische Krystalle, die sich beim Liegen an der Luft schwach

rötlich färben, und in Alkohol, Eisessig, Aether und Alkalien leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Die Substanz zersetzt sich bei ca. 250° ohne vorher zu schmelzen.

Methylendiresorcintetraacetylester

$CH_2[C_6H_3(OC_2H_3O)_2]_2$.

Bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid nimmt Methylendiresorcin vier Acetylgruppen auf. Zu diesem Zweck wird es mit dem 3 bis 4fachen Gewicht von Essigsäureanhydrid versetzt, etwas Natriumacetat hinzugefügt und 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler auf 140° erhitzt, so dass die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt. Man giesst dann den Kolbeninhalt in Wasser, sofort scheidet sich der gebildete Ester als spröde, weisse Masse ab. Nachdem man das abgeschiedene Product einige Male mit Wasser gekocht hat, wird die Masse zerkleinert und in Eisessig gelöst. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sich die Acetylverbindung in kleinen, weissen, undeutlichen Kryställchen ab, die bei 124° schmelzen. Sie sind löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol, dagegen unlöslich in Alkalien und enthalten demnach kein Phenylhydroxyl mehr. Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1832 g Substanz gaben 0,4222 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_8$		Gefunden
$C_{21} = 252$	63	62,85 %
$H_{20} = 20$	5	5,18 „
$= 128$	32	— „
400	100	

Methylendiresorcintetraacthyläther.

$CH_2[C_6H_3(OC_2H_5)_2]$.

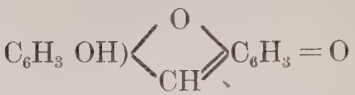
Zur Ueberführung in den Aether wird Methylendiresorcin in absoluten Alkohol gelöst, und die zur Bildung des Aethers erforderliche Menge Natrium in alkoholischer Lösung unter Zusatz von wenig überschüssigem Jodaethyl hinzugefügt. Die völlig gefärbte Flüssigkeit wird ca. 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade in starkem Sieden gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft, Wasser hinzugefügt, und die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Der entstandene Aethyläther wird in Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge im Scheidetrichter geschüttelt. Unverändert gebliebenes Methylendiresorcin geht in die alkalische Lösung, während die Aethylverbindung im Aether zurückbleibt. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand, mit etwas Alkohol versetzt, der Krystallisation überlassen. Bei Verdunsten des Alkohols krystallisirt der Aether in hellbraunen Tafeln. Er ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether und Aceton, schwerer in Benzol und schmilzt bei 127—128°.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

0,2182 g gaben 0,5871 g CO_2 und 0,1590 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{28}O_4$.		Gefunden
$C_{21} = 252$	73,25	73,38 %
$H_{28} = 28$	8,14	8,09 „
$O_4 = 64$	18,60	— „
344	99,99	

Formofluorescein.



Zur Darstellung des Formofluoresceins wird das Methylendiresorcin mit der 6- bis 7fachen Menge von conc. Salzsäure (spec. Gew. = 1,124) im geschlossenen Rohr vier bis fünf Stunden auf ca. 170° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich ziemlich starker Druck, im Innern hat sich eine dunkelrothe Schmelze von charakteristischem grünlichen Metallglanz der Canthariden gebildet. Diese Rohschmelze wird einige Stunden im Wasserdampfstrome erhitzt und bildet alsdann cantharidenglänzende Krystalle, die unter dem Mikroskop sich als rothbraune Blättchen zeigen. Sie lösen sich in Alkohol bei längerem Kochen reichlich mit rothbrauner Farbe und stark grüner Fluorescenz, die auch beim Verdünnen mit Wasser bleibt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser und etwas Kochsalz das Formofluorescein als Oel aus, das nach einiger Zeit zu einer grünlich schillernden krystallinischen Masse erstarrt. Es ist erforderlich die alkoholische Lösung erkalten zu lassen, da sonst bei Zusatz von Wasser zu der heissen Lösung das Produkt leicht verharzt. Ausser der Einwirkung von conc. Salzsäure wurde das Methylendiresorcin auch der Einwirkung von etwas verdünnterer Säure ausgesetzt; auch hierbei verwandelt es sich in eine grünlich schillernde, aus langen breiten Bändern bestehende Schmelze, die jedoch in Alkohol schwieriger löslich ist. Das Formofluorescein ist ein rothbraunes, fein krystallinisches Pulver, das sich in Alkohol Eisessig und Aceton mit rother Farbe und stark grüner Fluorescenz löst, dagegen

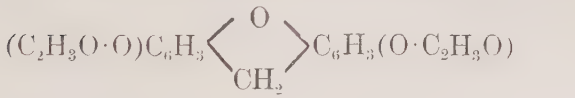
unlöslich in Aether und Benzol ist. In Alkalien löst es sich mit dunkelrother Farbe, Säuren fällen die Verbindung in rothen Flocken wieder aus. Es bleibt bis 260° unverändert. Da der Körper schwer verbrennlich ist, ist es zweckmässig die Verbrennung im Sauerstoffstrome vorzunehmen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,2586 g Substanz gaben 0,6950 g CO_2 und 0,0891 g HO_2.

II. 0,2301 g Substanz gaben 0,6182 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_8O_3$		Gefunden I	Gefunden II
C_{13} = 156	73,58	73,31 %	73,27 %
H_8 = 8	3,77	3,82 „	3,93 „
O_3 = 48	22,65	— „	— „
	100,00		

Leukoformofluoresceindiacetylester.



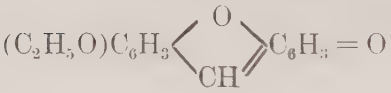
Formofluorescein wird mit der 3- bis 4fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Die klare Lösung versetzt man mit etwas Alkohol, um das eventuell noch vorhandene Anhydrid in Essigaether überzuführen. Der auf Zusatz von Wasser ausfallende Ester wird in heissem Eisessig gelöst, woraus er sich beim Erkalten der Lösung in schwach gefärbten, tafelförmigen Krystallen ausscheidet, die in Alkalien unlöslich sind, ein Beweis, dass keine Hydroxylgruppe mehr vorhanden ist. Die Verbindung bleibt bis 250° unverändert und ist löslich in Eisessig,

Aceton und Alkohol, in letzterem jedoch erst nach längerem Erhitzen. Von der aus Eisessig umkrystallisirten Substanz ergab die Verbrennung folgende Zahlen:

0,1398 g Substanz gaben 0,3502 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$		Gefunden
$C_{17} = 204$	68,45	68,32 %
$H_{14} = 14$	4,70	4,78 „
$O_5 = 80$	26,84	— „
	100,00	

Formofluoresceinäthyläther.



Versetzt man Formofluorescein in absoluter alkoholischer Lösung mit Kalium und etwas überschüssigem Jodäthyl und erhitzt ca. 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so bildet sich eine grüne fluorescirende Flüssigkeit. Nach dem Erkalten hat sich Jodkalium abgeschieden, während der gebildete Aethyläther in Lösung geblieben ist. Die vom Jodkalium abfiltrirte Flüssigkeit giebt auch bei starker Koncentration keine Krystalle. Die zurückbleibende, etwas klebrige Masse wird mit verdünnter Natronlauge versetzt, um unverändert gebliebenes Formofluorescein in Lösung zu bringen, etwas Alkohol hinzugesetzt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft und unter Erwärmen mit Aceton gemischt. Beim Verdunsten des Acetons krystallisirt die Verbindung in röthlich gefärbten Blättchen aus. Der Aether ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, weniger leicht in Eisessig und Alkohol, aus letzteren krystallisirt er nicht, sondern

bleibt beim Verdunsten als Syrup zurück. In kohlensaurem Natron und Natronlauge löst er sich auch beim Erwärmen nicht; aus seiner Lösung in conc. Schwefelsäure fällt er beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren unverändert in rothen Flocken aus. Er zersetzt sich bei ca. 215° ohne vorher zu schmelzen. Die Analyse lieferte folgende Daten:

I. 0,2024 g Substanz gaben 0,5554 g CO_2 und 0,0965 g H_2O.

II. 0,1631 g Substanz gaben 0,4467 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$		Gefunden I	Gefunden II
C_{15} = 180	75,00	74,84 %	74,70 %
H_{12} = 12	5,00	5,29 „	5,19 „
O_3 = 48	20,00	– „	– „
	100,00		

Formofluoresceinbenzyläther.

$$(C_6H_5CH_2O) - C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} O \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_3 = O.$$

Zur Ueberführung des Formofluoresceins in den Benzyläther wird seine alkoholische Lösung mit etwas Natrium und der entsprechenden Menge Benzylchlorid versetzt und ca. 2 Stunden im Sieden erhalten. Es beginnt alsbald die Abscheidung von Chlornatrium. Tritt eine Vermehrung des Niederschlages nicht mehr ein, so wird vom Niederschlage abfiltrirt, der Alkohol zum grössten Teil abdestillirt, und die Lösung mit Wasser versetzt. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein rother flockiger Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt und um den gebildeten Aether vom unzersetzten Formofluorescein zu trennen, mit verdünnter Natronlauge

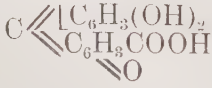
ausgewaschen. Trotz mannigfacher Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln ihn aus diesen krystallisirt zu erhalten, blieb er doch stets im amorphen Zustande zurück. Gereinigt wird er durch mehrmaliges Umlösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. Er ist unlöslich in Benzol und Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton und bleibt bis 260° unverändert. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

0,1684 g Substanz gaben 0,4892 g CO_2 und 0,0726 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$		Gefunden
$C_{20} = 240$	79,47	79,23 %
$H_{14} = 14$	4,63	4,79 „
$O_3 = 48$	15,89	— „
302	99,99	

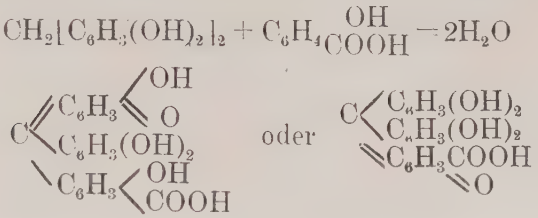
Beim Erwärmen des Formofluoresceins mit Natronlauge und Zinkstaub wird die Flüssigkeit farblos; das Filtrat färbt sich aber an der Luft sofort röthlich mit bläulicher Fluorescenz. Essigsäure erzeugt darin einen schwach röthlichen, flockigen Niederschlag und Aether nimmt denselben leicht in Lösung, beim Verdunsten desselben hinterbleibt er als schwach gefärbter Rückstand. An der Luft und in alkalischer Lösung geht das Reductionsprodukt sofort wieder in Formofluorescein über. Da durch den Sauerstoff der Luft sofort Oxydation eintritt, musste deshalb von einer Analyse der Leukoverbindung Abstand genommen werden.

Einwirkung von Salicylsäure auf Methylendiresorcin.



Bei der Einwirkung von Salicylsäure auf Methylendiresorcin bildet sich ein Triphenyl-

methanderivat, und zwar verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:



10 g Methylendiresorcin werden mit 5 g Salicylsäure innig gemischt und in eine Nitrose von 65 g conc. Schwefelsäure und 5 g Natriumnitrit unter starkem Umrühren in eine Reibschale eingetragen. Die Masse erwärmt sich und wird sofort breiig. Der Brei wird in kaltes Wasser gegossen und längere Zeit ausgekocht. Zur Reinigung der Verbindung bediente ich mich des von Zulkowsky[1]) empfohlenen Verfahrens. Nach seiner Vorschrift wird das Rohprodukt in Natronlauge gelöst, und die Lösung bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure versetzt. Es scheidet sich hierbei ein harziger Körper aus; die von diesem Harze abfiltrirte Flüssigkeit wird gelinde erwärmt, und das Condensationsprodukt durch Salzsäure in Flocken ausgeschieden. Zur weiteren Reinigung wird es nochmals in saurem schwefligsauren Natron gelöst, und die Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei es in Flocken sich abscheidet. Diese werden abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet und bilden ein graues Pulver, das in Alkohol löslich, in Wasser, Aether, Eisessig und Benzol unlöslich ist und bei ca. 212°

[1]) Ann. Chem. Pharm. 194, 124.

schmilzt. Die bei 120° Grad getrocknete Substanz ergab:

0,1235 g Substanz gaben 0,2948 g CO_2 und 0,0409 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_7$		Gefunden
$C_{20} = 240$	65,57	65,11 %
$H_{14} = 14$	3,83	3,68 „
$O_7 = 112$	30,60	— „
366	100,00	

Methylendihydrochinon.

$CH_2[C_6H_3(OH)_2]_2$.

Da Resorcin mit Formaldehyd ein Diphenylmethanderivat liefert, so lag es nahe zu untersuchen, ob nicht auch das isomere Hydrochinon mit Formaldehyd in ähnlicher Weise reagirt. 30 g Hydrochinon werden mit der entsprechenden Menge Formaldehyd und $^1/_3$ l verdünnter Salzsäure versetzt und unter Zusatz von etwas schwefliger Säure ca. 24 Stunden stehen gelassen. Allmählich scheidet sich das Condensationsprodukt ab, dessen Menge nach 24stündigem Stehen nicht mehr zunimmt. Der abgeschiedene Körper wird abfiltrirt, ausgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die filtrirte Lösung wird stark concentrirt; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Methylendihydrochinon in blättrigen Krystallen ab, die in Alkalien und heissem Alkohol löslich, in Wasser, Eisessig und Aether unlöslich sind. Die Substanz bleibt bis 260° erhitzt unverändert. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1740 g Substanz gaben 0,4279 g CO_2 und 0,0836 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$		Gefunden
$C_{13} = 156$	67,24	67,07 %
$H_{12} = 12$	5,17	5,33 „
$O_4 = 64$	27,59	— „
	100,00	

Methylendihydrochinontetraacetylester.

$CH_2[C_6H_3(OC_2H_3O)_2]_2$.

Ein Gemenge von einem Teil Methylendihydrochinon, vier Teilen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat wird ungefähr 3 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Die Lösung färbt sich beim Erhitzen; der Ester setzt sich als röthlich gefärbte Masse zu Boden. Zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids wird er mit Wasser gekocht, abgesaugt und gut ausgewaschen. Er bildet nach dem Trocknen ein schwach röthliches Pulver, das in Alkohol, Eisessig, Aceton und Aethylacetat unlöslich, dagegen löslich in heissem Amylalkohol, Benzol und Phenol ist. Um ein vollständig reines Produkt zu erhalten, wird es mit Amylalkohol längere Zeit gekocht, dann durch einen Heisswasserfilter filtrirt, wobei es beim Erkalten aus der Lösung in Täfelchen sich ausscheidet. Es schmilzt bei 199°.

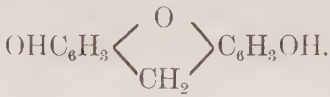
Das bei 100° getrocknete Produkt ergab folgendes Analysenresultat:

0,1644 g Substanz gaben 0,3804 g CO_2 und 0,0759 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_8$		Gefunden
$C_{21} = 252$	63,00	63,11 %
$H_{20} = 20$	5,00	5,13 „
$O_8 = 128$	22,00	— „
400	100,00	

Wie ich schon erwähnte, tritt beim Erhitzen von Methylendiresorcin mit Salzsäure Wasserabspaltung ein, und gleichzeitig findet Oxydation statt unter Bildung eines Körpers von Farbstoffcharakter. Anders verhält sich das Methylendihydrochinon bei der Einwirkung von Salzsäure. Auch hier findet zunächst Abspaltung von Wasser statt, indem die beiden in o-Stellung zur Methylengruppe befindlichen Hydroxylgruppen unter Bildung von Methylendihydrochinonanhydrid zusammentreten. Eine weitere Oxydation und Bildung eines Körpers von Farbstoffcharacter wie beim Methylendiresorcin findet jedoch hier nicht statt, da eine dazu erforderliche chinonartige Bindung nicht entstehen kann, weil die beiden Hydroxylgruppen sich in m-Stellung zur CH_2gruppe befinden.

Methylendihydrochinonanhydrid.



Bei der Darsellung des Anhydrids wird in derselben Weise verfahren, wie bei derjenigen des Formofluoresceins. Die dunkle Schmelze wird in Alkohol aufgenommen und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dabei geht ein Teil in Lösung, während ein harziger Rückstand ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrat wird der Alkohol zum Teil abdestillirt, und die concentrirte Lösung mit Wasser versetzt. Es scheiden sich hierbei dunkle Flocken ab, die im trockenen Zustande ein blauschwarzes Pulver bilden und in Alkohol löslich, in Aether, Eisessig und Benzol unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen. Da es nicht gelang das Anhydrid krystallisirt zu erhalten, wurde

es zur Analyse einige Male in Alkohol umgelöst und mit Wasser wieder gefüllt und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1726 g Substanz gaben 0,4571 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$			Gefunden
C_{13}	= 156	72,89	72,22 %
H_{10}	= 10	4,68	4,46 „
O_3	= 48	22,43	— „
	214	100,00.	

Die etwas abweichenden Zahlen rühren davon her, dass es nicht gelingt, den Körper ganz rein zu erhalten.

II. Verbindungen des Formaldehyds mit Aminen.

Bei der Bildung von Diphenylmethanderivaten aus dialkylirten Aminen und Formaldehyd tritt die Methylengruppe in die p-Stellung zur Alkylamidogruppe. Die Diphenylmethanderivate aus den m-Amidophenolen sind derartig construirt, dass die Hydroxylgruppen in o-Stellung zur Methylengruppe sich befinden.

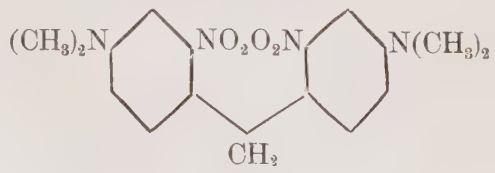
Es fragte sich nun, ob auch, wenn man die Hydroxylgruppe durch einen negativen Substituenten z. B. die Nitrogruppe ersetzt, ein Condensationsproduct möglich ist, obgleich die Nitrogruppe und die Alkylamidogruppe nicht das gleiche Wasserstoffatom bei der Substitution beeinflussen. In der That hat sich gezeigt, dass nach folgender Gleichung:

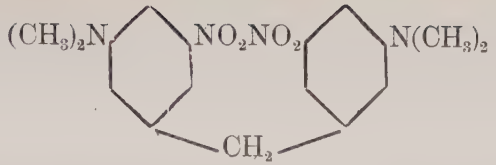
$$CH_2O + 2C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NO_2\end{matrix} = H_2O + CH_2\left(C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NO_2\end{matrix}\right)_2$$

ein Diphenylmethanderivat entsteht.

Es entstand nun die Frage, welche Constitution das entstandene Diphenylmethanderivat besitzt, ob also bei der Condensation die Nitrogruppe oder die Alkylamidogruppe den Ausschlag bei der Substitution gegeben hat und welche von folgenden Constitutionsformeln die gültige ist:

I.



II. 

Zu diesem Zwecke habe ich das Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure nitrirt, das so erhaltene Dinitroproduct zeigte sich mit dem vorhergehenden identisch, womit Constitution I bewiesen ist.

Tetramethyl diamido-dinitro-diphenylmethan.

Es wurden 30 g Nitrodimethylanilin in ca. 150 ccm alkoholischer Lösung mit 40 ccm einer 40proc. Formaldehydlösung im Einschlussrohr fünf Stunden auf 150° erhitzt, ohne dass indessen eine Reaktion eintrat. Das Rohr wurde dann nochmals, nachdem etwas Zinkchlorid hinzugesetzt war, auf die gleiche Temperatur gebracht. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich nur geringer Druck, und in der Flüssigkeit tritt alsbald Krystallisation ein. Die Krystalle werden abgesaugt, mit verdünntem Alkohol nachgewaschen und schmelzen bei 185° — 187°. Der so entstandene Körper ist in Alkohol und Aether sehr schwer löslich, leichter dagegen in Benzol, Aceton und Eisessig, aus welch letzterem Lösungsmittel er sich in sehr schön ausgebildeten, orangeroth gefärbten Krystallen ausscheidet. Er schmilzt bei 192°. Die Analyse ergab folgende Daten:

0,1480 g Substanz gaben bei 755 mm Druck und 25° C. 21,8 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_4O_4$		Gefunden
$N_4 = 56$	16,28	16,42 %

Der auf diese Weise entstandene Körper müsste also identisch sein mit einem durch Nitrirung

von Tetramethyldiamidodiphenylmethan entstehenden Product. Durch Nitrirung wurde sowohl das Mono- wie das Dinitroproduct erhalten.

Mono-nitro-tetramethyl-diamidodiphenylmethan.

$$CH_2\begin{cases} C_6H_3\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NO_2 \end{cases} \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Zu diesem Zweck werden 12,5 g Tetramethyldiamido-diphenylmethan in 200 g conc. Schwefelsäure gelöst, und zu dieser Lösung 5 g Kaliumnitrat, in Schwefelsäure gelöst, allmählich und unter Umrühren bei einer Temperatur von -5^0 bis $+5^0$ hinzugesetzt. Nach Beendigung der Nitrirung wird dasselbe in viel Wasser gegossen und mit Soda neutralisirt. Es bildet sich die orangerothe Nitroverbindung, aus kleinen Nadeln bestehend, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt werden, in dem das feuchte Product sich gut löst. Es schmilzt bei 95^0 bis 96^0. Eine N-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2085 g Substanz gaben bei 756 mm Druck und 20^0 C. 26,4 ccm N.

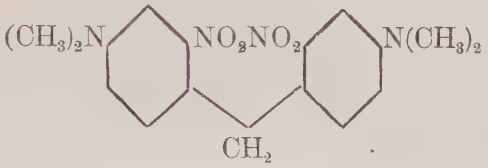
Berechnet für $C_{17}H_{21}N_3O_2$		Gefunden
$N_3 = 42$	14,04	14,26 %

Dinitro-tetramethyldiamido-diphenylmethan.

$$CH_2\left(C_6H_3\begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right)_2$$

Durch Anwendung der doppelten Menge Kaliumnitrat entsteht ein Dinitroproduct, das beim Eingiessen in viel Wasser nur theilweise, vollkommen erst durch Neutralisation mit Soda in orange gefärbten Nadeln gefüllt wird, die sich nur sehr schwierig in

Alkohol, besser in Eisessig lösen. Aus Eisessig umkrystallisirt, bilden sie unter dem Mikroskop besehen dicke, kurze Prismen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 192°. Es ist daher identisch mit dem aus Formaldehyd und m-Nitrodimethylanilin erhaltenen Product, welches demnach folgende Constitution hat:



III. Ueber die Constitution der Pyronine.

Diaethyl-m-amidophenol.

$$C_6H_4\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\OH\end{cases}$$

Das aus der badischen Anilin- und Sodafabrik bezogene Produkt bildet eine blauschwarze compakte Masse. Zur Reinigung wird es im Wasserstoffstrome destillirt, das schwach gelb gefärbte Destillat in Benzol gelöst, und das Benzol auf dem Wasserbade in einer Wasserstoffathmosphäre zum Teil verdunstet. Die concentrirte Lösung wird in einem mit Wasserstoff gefüllten Exsiccator der Krystallisation überlassen, wobei sich farblose Krystalle ausscheiden, die sich an der Luft sofort röthlich färben. Da der Körper sich ausserordentlich rasch an der Luft oxydirt und sich färbt, ist die Destillation im Wasserstoffstrom unbedingt erforderlich, um ihn farblos zu erhalten. Diaethyl-m-amidophenol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether, ebenso in Alkalien. Es schmilzt bei 72°. Eine Kontrollanalyse ergab folgendes Resultat:

0,1830 g Substanz gaben 0,4890 g CO_2 und 0,1457 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{15}NO$		Gefunden
$C_{10} = 120$	72,73	72,88 %
$H_{15} = 15$	9,09	8,84 „
$N = 14$	8,48	8,64 „
$O = 16$	9,69	— „
	99,99	

0,2514 g Substanz gaben bei 762 mm Druck und 22° C. 19,2 ccm C.

Da die Krystalle in selten schöner Grösse ausgebildet waren, so hatte Herr Dr. Fock die Liebenswürdigkeit dieselben zu untersuchen. Ueber die krystallographische Untersuchung teilte er mir folgendes mit:

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0,9174 : 1 : 1,0175.

Beobachtete Formen:

p = {111} P, 1 = {001} 0P, m = {210}
∞ P 2 u. 7 = {102} $^1/_2$ P ∞

Die glänzenden Krystalle gleichen dem äussern Ansehen nach Octaedern und zeigen Dimensionen bis zu 15 mm. Die Basis c, das Prisma m und das Doma r treten nur untergeordnet auf oder fehlen zum Teil gänzlich.

	Beobachtet	Berechnet
p : p = (111) : (111) =	67° 12′	—
p : p = (111) : (111) =	68° 32′	—
p : p = (111) : (111) =	75° 45′	75° 44′
m : m = (210) : (210) =	49° 8′	49° 17′
m : p = (210) : (111) =	37° 40′	37° 34′
r : r = (102) : (102) =	58° 10′	58° 1′
r : p = (102) : (111) =	38° 24′	38° 35′

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Brachypinakoid.

Erste Mittellinie = Axe b.

2 E = circa 80′ für Natriumlicht. (Schätzung.)

Dispersion ρ ⌉ r.

Diaethyl-m-amidophenetol.

$$C_6H_4\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\OC_2H_5\end{cases}$$

30 g Diaethylamidophenol werden in absolutem Alkohol gelöst und unter Zusatz von 2,5 g Natrium

in alkoholischer Lösung und 16 g Aethyljodid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. In 2 bis 3 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung des Phenols mit etwas Natronlauge geschüttelt, der überschüssige Alkohol verdampft und das Phenetol im Scheidetrichter mit Aether extrahirt. Die obere ölige Schicht wird von der untern alkalischen getrennt, der Aether abdestillirt, und der Rückstand über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Bei der nachfolgenden Destillation wird ein bei 263° siedendes farbloses Oel erhalten, das sich an der Luft bald dunkel färbt.

Als Destillationsrückstand verbleibt in geringer Menge ein höher siedendes, dickflüssiges Oel zurück. Es besitzt einen angenehmen, minzartigen Geruch und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1602 g Substanz gaben 0,4382 g CO_2 und 0,1441 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{19}NO$		Gefunden
$C_{12} = 144$	74,61	74,60 %
$H_{19} = 19$	9,84	9,99 „
$N = 14$	7,25	„
$O = 16$	8,29	— „
	99,99	

Zur Darstellung des salzsauren Salzes werden 5 g des Phenetols in absolutem Alkohol gelöst und Salzsäuregas eingeleitet. Das Salz setzt sich nach kurzem Einleiten in Form eines weissen Niederschlages zu Boden. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Aether ausgewaschen und über Kalihydrat im Exsiccator getrocknet. Aus Alkohol umkrystallisirt scheidet es sich in farblosen, rosettenförmigen Krystallen aus.

Die Analyse des Salzes ergab:

I. 0,1000 g gab 0,0632 g AgCl.

II. 0,1848 g Substanz gaben bei 757 mm Druck und 21,5° C 9,75 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_{19}NO \cdot ClH$	Gefunden
Cl = 15,46	15,74 %
N = 6,10	6,00 „

Diaethyl - m - amidophenolacetylester.

$$C_6H_4\begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ O \cdot C_2H_3O \end{cases}$$

Zur Darstellung des Esters wird das Diaethylamidophenol in Natronlauge gelöst, nach und nach in kleinen Portionen die berechnete Menge Essigsäureanhydrid hinzugefügt und die Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln gekühlt. Nach einiger Zeit scheidet sich eine ölige Schicht ab, die im Scheidetrichter mit Aether extrahirt und filtrirt wird. Der Aether wird auf dem Wasserbade verdunstet, und das zurückbleibende Oel über Chlorcalcium getrocknet. Zur Reinigung wird es im Wasserstoffstrom einer zweimaligen Destillation unterworfen.

Das Destillat bildet ein farbloses Oel, das sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst. Es siedet bei 282° — 283°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1420 g Substanz gaben 0,3604 g CO_2 und 0,1105 g H_2O.

II. 0,2099 g Substanz gaben 0,5320 g CO_2 und 0,1564 g H_2O.

III. 0,2472 g Substanz gaben bei 756 mm Druck und 20° C 14,6 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_{17}NO_2$		Gefunden	
		I	II
$C_{12} = 144$	69,57	69,22 %	69,12 %
$H_{17} = 17$	8,21	8,64 „	8,27 „
$N = 14$	6,76	6,64 „	— „
$O_2 = 32$	15,46	— „	— „
	100,00		

Diaethylamidophenolbenzoylester.

$$C_6H_4\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\OCOC_6H_5\end{cases}$$

Zu der Lösung des Diaethyl-m-amidophenols in Natronlauge wird allmählich die entsprechende Menge Benzoylchlorid unter häufigem Umschütteln und Kühlen hinzugesetzt. Nachdem alles Benzoylchlorid hinzugegeben, und der Geruch desselben vollkommen verschwunden ist, wird die ölige Schicht mit Aether geschüttelt, filtrirt und der Aether verdunstet. Das gelb gefärbte, schwer flüchtige Oel wird nach dem Trocknen destillirt, wobei es bei 362° – 364° übergeht. Der unter 360° destillirende Theil scheint unverändert gebliebenes Phenol zu sein.

Die Benzoylverbindung ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, das in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist und bei 362° — 63° siedet.

Eine N-Bestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,2640 g Substanz gaben bei 759 mm Druck und 23° C. 12,5 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_2$	Gefunden
$N = 5,20$ %	5,32 %

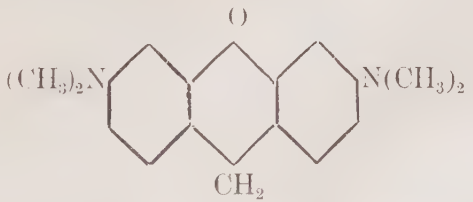
Da Michler[1]) durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin ein Keton von der Constitution

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 9, 1900.

$$C_6H_4N(CH_3)_2$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$C_6H_4N(CH_3)_2$$

erhalten hatte, so versuchte ich in gleicher Weise aus den Derivaten des Diaethylamidophenols ein obigem Körper entsprechendes Keton zu erhalten. Wie ich schon in der Einleitung erwähnt, bezweckte ich damit durch Vermittlung dieses Ketons zum Pyronin zu gelangen. Verschiedene Methoden wurden versucht, so die Einwirkung von Phosgengas auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Phenetol mit und ohne Zusatz von Aluminiumchlorid, ferner die Einwirkung einer 20proc. Phosgenlösung in Toluol, ohne jedoch zu dem gewünschten Resultate zu gelangen; immer blieb der betreffende Aether oder Ester unverändert.

Da es mir nicht gelungen war, durch Einwirkung von Phosgen auf die Derivate des Diaethyl-m-amidophenols zum Pyronin zu gelangen, so stellte ich mir nach der Patentvorschrift aus dem Tetramethyldiamido-dioxy-diphenylmethan, das ich der Liberalität der Firma A. Leonhardt & Co. verdanke, durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure das entsprechende Diphenylmethanoxyd her, dem folgende Constitution zukommt:



Diese Verbindung könnte zweckmässig als Leukopyronin bezeichnet werden. Setzt man diese der Einwirkung von Oxydationsmitteln aus, so entsteht Pyronin.

Tetramethyldiamido-dioxy-diphenylmethan.

$$CH_2\left(C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2\\OH\end{matrix}\right)_2$$

Zur Reinigung des aus der Fabrik bezogenen Produktes wurden verschiedene Methoden versucht. Aus Alkohol, Eisessig, Aceton, bleibt es beim Verdunsten schmierig zurück, auch Destillation im Wasserstoffstrom unter vermindertem Luftdruck führt zu keinem Resultat, da es sich dabei unter Violettfärbung zersetzt. Ebenso ist zur Reinigung die Darstellung des salzsauren Salzes nicht geeignet, da dieses äusserst hygroscopisch ist und an der Luft sofort zerfliesst. Dagegen erhält man es in farblosen Blättchen, wenn man es in Benzol löst und in einem evacuirten Exsiccator der Krystallisation überlässt. Es schmilzt bei 180°.

Tetraaethyldiamido-dioxy-diphenylmethan.

$$CH_2\left(C_6H_3\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\OH\end{matrix}\right)_2$$

Lässt man auf alkylirte m-Amidophenole Formaldehyd bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken, so entstehen Diphenylmethanderivate.

Zur Gewinnung des Condensationsproductes werden zu einer Lösung von Diaethyl-m-amidophenol in Methylalkohol und verdünnter Salzsäure die berechneten Mengen von Formaldehyd hinzugefügt, und die Lösung ca. 2 Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird eine Lösung von Natriumacetat in Methylalkohol zugesetzt und so lange stehen gelassen, bis der Aldehydgeruch vollständig verschwunden ist. Das Condensationsproduct scheidet sich beim Stehen schmutzig weiss aus, und nach 12- bis 14tägigem Stehen kann die Ausscheidung als vollendet angesehen werden. Das ausgeschiedene

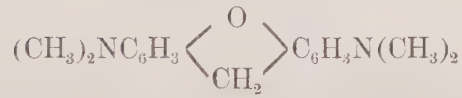
Diphenylmethanderivat wird abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Es bildet farblose, flache Tafeln, die in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol leicht löslich sind und bei 165° schmelzen.

Eine N-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2272 g Substanz gaben bei 761 mm Druck und 25° C. 16,8 ccm N.

Berechnet für $C_{21}H_{30}N_2O_2$		Gefunden
$N_2 = 28$	8,18 %	8,31 %

Tetramethyldiamido-dioxy-diphenylmethanoxyd. (Leukopyronin.)



50 g Tetramethyldiamido-dioxy-diphenylmethan werden allmählich in die 5- bis 6fache Menge conc. Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen. Die Lösung wird alsdann etwas auf dem Wasserbade erwärmt; die Reaktion ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe sich in Wasser mit rosenrother Farbe und schwach gelblicher Fluorescenz löst. Nachdem die schwefelsaure Lösung erkaltet, wird in Wasser gegossen und mit Ammoniak versetzt. Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak setzt sich die Leukoverbindung als röthlich weisser Niederschlag zu Boden. Derselbe wird abgesaugt, mit Alkali ausgewaschen und zur weiteren Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefüllt. Es bildet ein violettes Pulver, das aus siedendem Eisessig in fast farblosen Tafeln krystallisirt. Es schmilzt bei 115°. In Alkohol,

Eisessig, Aceton und Chloroform löst es sich mit gelber Fluorescenz, in Benzol und Toluol ist es nur wenig löslich. In Alkalien ist es unlöslich, in conc. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, in verdünnter Säure mit rother Farbe und Fluorescenz.

Die im Exsiccator getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,1880 g Substanz gaben 0,5231 g CO_2 und 0,1230 g H_2O.

II. 0,1549 g Substanz gaben 0,4324 g CO_2 und 0,1043 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O$		Gefunden	
		I	II
$C_{17} = 204$	76,11	75,88 %	76,13 %
$H_{20} = 20$	7,46	7,26 „	7,48 „
$N_2 = 28$	10,46	— „	— „
$O = 16$	5,97	„	— „
	100,00		

Pyroninbase.

$$(CH_3)_2NC_6H_3\langle \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} \rangle C_6H_3N(CH_3)_2$$

Tetramethyldiamido-dioxy-diphenylmethanoxyd wird in verdünnter Salzsäure gelöst und eine Lösung von Eisenchlorid hinzugefügt. Man erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade, beim Erwärmen scheidet sich das salzsaure Salz der Farbbase in rothen Flocken aus. Man setzt solange Eisenchlorid hinzu, als noch Farbstoffbildung zu beobachten ist. Ist die Abscheidung vollständig erfolgt, so wird das salzsaure Salz in Wasser gelöst, und Ammoniak hinzugesetzt, wodurch die Farbbase in rothen

Flocken ausgeschieden wird. Die weitere Reinigung des Pyronins geschieht durch mehrmaliges Umlösen in Alkohol und Fällen mit Wasser auf Zusatz von etwas Kochsalz. Es löst sich in Alkohol mit rother Farbe und graugrüner Fuorescenz, in Eisessig und Aceton mit tiefgrüner Fluorescenz. In Aether, Benzol und Toluol ist es unlöslich, ebenso in Alkalien; aus saurer Lösung wird es durch Ammoniak in rothen Flocken wieder ausgefüllt. Es schmilzt bei 172°—173°. Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen.

0,1832 g Substanz gaben 0,4832 g CO_2 und 0,1094 g H_2O.

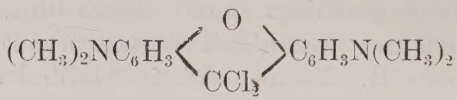
0,1852 g Substanz gaben bei 756 mm Druck und 21° C. 16,25 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
C_{17} = 204	72,34	71,91 %
H_{18} = 18	6,38	6,63 „
N_2 = 28	9,93	9,86 „
O_2 = 32	11,35	— „
282	100,00	

Reduction der Pyroninbase.

Die Base wird in Salzsäure gelöst, allmählich Zinkstaub eingetragen und die Flüssigkeit erwärmt. Es tritt beim Erwärmen bald Entfärbung auf. Sobald die vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirte Lösung mit Luft in Berührung kommt, färbt sie sich wieder; aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Ammoniak das Reductionsproduct in röthlichen Flocken aus. Da es sich sehr rasch an der Luft oxydirt, konnte ich es nicht in analysenreinem Zustande erhalten.

Pyronindichlorid.



Ein inniges Gemenge von Phosphorpentachlorid und salzsaurem Pyronin wird unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch wird dann auf dem Sandbade solange auf ca. 120° erhitzt, bis der Geruch des Phosphoroxychlorids vollständig verschwunden ist. Das breiige Gemenge wird in Wasser gegossen, etwas erwärmt, und aus dem Filtrat das Dichlorid auf Zusatz von Ammoniak in rothbraunen Flocken gefüllt. Aus Alkohol und Eisessig krystallisirt es nicht, wohl aber aus Aceton in mikroskopisch kleinen, rothgefärbten Krystallen, die bei ca. 238° schmelzen. Sie sind löslich in Alkohol und Eisessig mit rother, in Aceton mit gelber Farbe, dagegen unlöslich in Aether, Benzol, Toluol und Alkalien. Es ist sehr hygroskopisch und zieht leicht Feuchtigkeit an. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

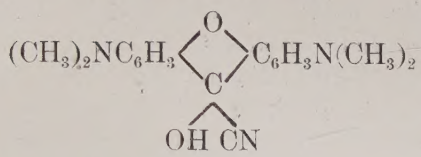
I. 0,1951 g Substanz gaben 0,4307 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.

II. 0,3570 g Substanz gaben bei 760 mm Druck und 25,8° C. 25 ccm N.

III. 0,1472 g Substanz gaben 0,3654 g Cl.

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2Cl_2O$		Gefunden
$C_{17} = 204$	60,53	60.22 %
$H_{18} = 18$	5,34	5,57 „
$N_2 = 28$	8,31	8,07 „
$Cl_2 = 70$	21,06	20,62 „
$O = 16$	4,75	— „
	99,99	

Hydrocyanpyronin.



10 g salzsaures Pyronin werden in 300 g verdünntem Alkohol gelöst, und allmählich eine Lösung von 10 g Cyankalium in 200 g verdünntem Alkohol hinzugesetzt. Bei Zugabe von Cyankalium scheidet sich sofort ein blauer, flockiger Niederschlag aus. Wendet man statt Cyankalium Blausäure an, so reagirt weder das salzsaure Salz noch die Pyroninbase, eine Einwirkung findet nur in statu nascendi statt. Wie aus der alkoholischen, so fällt auch aus der wässrigen Lösung des salzsauren Pyronins auf Zusatz von Cyankalium ein dunkel carmoisinrother Niederschlag aus, der allmählich in blau übergeht. In Salzsäure ist er mit tiefblauer Farbe löslich und wird durch Ammoniak in grünen Flocken ausgefällt, gelegentlich auch in grünen Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer, die bei 110°—112° schmelzen. In concentrirten Säuren löst er sich mit rother, in verdünnten Säuren mit blauer Farbe. Eigenthümlich ist diesem Körper die verschiedene Fluorescenz und die verschiedenen Färbungen, die er in Lösung zeigt. In Alkohol löst er sich mit blauer Farbe und blauer Fluorescenz, in Eisessig mit blauer Farbe und grüner Fluorescenz, in Aether mit schwach grüner Farbe und rother Fluorescenz, in Benzol mit rother Farbe und rothbrauner Fluorescenz, in Aceton mit blaugrüner Farbe und bläulich violetter Fluorescenz, in Chloroform mit violetter Farbe und rothbrauner Fluorescenz, in Anilin mit grüner Farbe, in Schwefelkohlenstoff mit rothbrauner Farbe; dagegen ist er unlöslich in Petroleumäther.

Dieser Körper ist in Wasser etwas löslich mit grüner Farbe, beim Kochen tritt Veränderung ein, die ursprünglich blaugrüne Lösung färbt sich bräunlich und enthält einen in bräunlich grünen Flocken sich abscheidenden Körper. Dieser wird in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht, beim Verdunsten bleibt eine zähe, nicht krystallinische Masse zurück. Zur Reinigung wird dieselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und filtrirt, auf Zusatz von etwas Ammoniak scheidet sich ein grauer krystallinischer Körper aus. Derselbe wird in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung nochmals mit Thierkohle gekocht und filtrirt, beim Verdunsten scheidet sich das Hydrocyanpyronin in schönen, farblosen Nadeln mit stahlblauem Oberflächenschimmer aus, die bei 225°—226° schmelzen. Sie sind farblos löslich in Alkohol, in Aceton und Chloroform mit bläulicher Fluorescenz, in Eisessig mit grüner Fluorescenz, dagegen unlöslich in Aether und Benzol. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,1630 g Substanz gaben 0,4162 g CO_2 und 0,0906 g H_2O.

II. 0,1168 g Substanz gaben bei 753 mm Druck und 23° C. 14,4 ccm N.

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3O_2$		Gefunden
$C_{18} = 216$	69,90	69,64 %
$H_{19} = 19$	6,15	6,17 „
$N_3 = 42$	13,59	13,76 „
$O_2 = 32$	10,36	— „
	100,00	

Die Analyse des entstehenden, bei 112° schmelzenden Zwischenproductes ergab ähnliche Zahlen wie die des Hydrocyanpyronins, und lasse ich die Frage offen, welche Constitution diesem Körper zukommt.